

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-95267

(43) 公開日 平成8年(1996)4月12日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| G 0 3 G                   | 5/05 | 1 0 4 A |     |        |
|                           | 5/06 | 3 7 1   |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

|           |                 |          |  |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平6-254118     | (71) 出願人 | 000001007<br>キヤノン株式会社<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (22) 出願日  | 平成6年(1994)9月26日 | (72) 発明者 | 前田 達夫<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ<br>ノン株式会社内   |
|           |                 | (72) 発明者 | 岸 淳一<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ<br>ノン株式会社内    |
|           |                 | (72) 発明者 | 丸山 久夫<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ<br>ノン株式会社内   |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 狩野 有                                   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体及び該電子写真感光体を備えた電子写真装置

(57) 【要約】

【目的】 電子写真感光体の表面に硬度を付与し、ひいては耐摩耗性の向上した表面層を有し、かつ繰返し使用にも安定した電気特性を有する電子写真感光体及び該電子写真感光体を備えた電子写真装置を提供することである。

【構成】 導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層及び電荷輸送層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面を形成する層に無機フィラーを含有し、電荷発生層にチタニルフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層及び電荷輸送層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面を形成する層に無機フィラーを含有し、電荷発生層にチタニルフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 請求項1記載の無機フィラーが金属酸化物、金属硫化物及び金属窒化物からなる群から選ばれる請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 請求項1記載の無機フィラーの含有量が0.5%以上、30%以下である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項4】 請求項1記載の電子写真感光体を備えた電子写真装置。

【0001】

## 【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真感光体及び該電子写真感光体を用いた電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真感光体の耐摩耗性を向上させるために、表面層に改質材を添加して潤滑性を付与することが行われてきた。この改質材としてはシリコンレベリング剤（特開昭55-140849号公報参照）や含フッ素物質などが知られている。しかしながら、これ等一般的改質材は、添加される塗布液の成分との相溶性、長期の使用で表面層上に移行してしまう等、効果の持続性に問題がある。

【0003】一方、電子写真感光体の表面に無機フィラーを含有する電子写真感光体（特開平1-205171号公報参照）では耐摩耗性は向上するものの繰り返し使用において、電気特性が変化する問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電子写真感光体の表面に硬度を付与し、ひいては耐摩耗性の向上した表面層を有し、かつ繰り返し使用にも安定した電気特性を有する電子写真感光体及び該電子写真感光体を備えた電子写真装置を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層及び電荷輸送層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面を形成する層に無機フィラーを含有し、電荷発生層にチタニルフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体から構成される。

【0006】本発明の電子写真感光体の表面層の例としては、電荷発生層上に電荷輸送層を設けた機能分離した構造の積層構造感光体の電荷輸送層が相当し、また、感光体上に保護層を設けた感光体では保護層が相当することになる。

【0007】本発明において用いる無機フィラーとして

2

は、硬度が高く、バインダー樹脂に分散しやすいものがよく、例えば酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の金属硫化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物が挙げられる。これ等の一種類単独または二種類以上を混合して用いる。また、更に減摩耗剤や潤滑剤と混合してもよい。

【0008】無機フィラー微粒子の平均粒径は表面層の膜厚の1/3以下または0.005~5.0 $\mu$ m、特に0.01~0.7 $\mu$ mが好ましい。

【0009】更に必要に応じてバインダー樹脂を用いるが、バインダー樹脂の例としては、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリビニルブチラル等の熱可塑性樹脂、ポリウレタン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等が挙げられる。

【0010】バインダー樹脂に対する電荷輸送物質の比率はバインダー樹脂及び電荷輸送物質の種類にもよるが、一般的に20~70%、特に30~65%が好ましい。電荷輸送物質の比率が多過ぎると表面層の強度が低下し傷つきやすくなる。

【0011】バインダー樹脂に対する無機フィラーの比率は0.1~50%、特に1~30%が好ましい。

【0012】更に必要に応じた添加剤、例えば分散助剤、シリコンオイル、レベリング剤、金属石けん、シランカップリング剤等を加えることもよい。

【0013】電荷輸送物質としてはヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物等が挙げられる。

【0014】本発明において表面層を形成するに当たっては、一般に電荷輸送物質、バインダー樹脂に溶媒を加え塗布液を調製し、これを塗布手段により塗布する。この時に用いる溶媒としてはバインダー樹脂、電荷輸送物質に対する溶解性が良好で、かつ、無機フィラー粒子の分散性が良好なものを選定する。特に良好な例としてはメチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、ベンゼン等の炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。

【0015】本発明において表面層を形成するための塗布液の調製方法としては、無機フィラー粒子、電荷輸送物質、バインダー樹脂を溶媒と共に同時に分散してもよい。また、無機フィラー粒子、バインダー樹脂を予め分散して分散液を調製し、予め分散した塗布液に混合してもよい。本発明において用いる電子写真感光体用塗布液の調製に当たっては、単なる攪拌混合でもよいが、必要

に応じてボールミル、ロールミル、サンドミル、高圧ホモナイザー等の分散手段を用いてもよい。

【0016】本発明の電子写真感光体に用いられる導電性支持体の材質の例としては、アルミニウム、銅、ニッケル、銀等の金属またはこれ等の合金、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズ等の導電性金属酸化物、カーボンファイバー、カーボンブラック、グラファイト粉末と樹脂を混合成型したもの等が挙げられる。

【0017】更に、支持体上の欠陥の被覆、支持体の保護のため支持体上に導電層を設けることも可能である。例えばアルミニウム、銅、ニッケル、銀等の金属粉体、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズ等の導電性金属酸化物、ポリピロール、ポリアニリン、高分子電解質化合物等の高分子導電材、カーボンファイバー、カーボンブラック、グラファイト粉末またはこれ等の導電性物質で表面を被覆した導電性粉体等の導電性物質をアクリル樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリビニルブチラル等の熱可塑性樹脂、ポリウレタン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等のバインダー樹脂に分散したもの、更に必要に応じて添加剤を加えたものを支持体上に塗布したものが挙げられる。

【0018】積層構造感光体の電荷発生層としては、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリビニルブチラル、ポリビニルベンゼン等の熱可塑性樹脂、ポリウレタン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂等のバインダー樹脂に電荷発生物質であるチタニルフタロシアニン顔料を分散した塗布液を塗布することにより形成され、更に、該塗布液には必要に応じて添加剤を加えることも可能である。

【0019】本発明において用いられる塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーターコーティング法、グラビアコートコーティング法等が適用できる。

【0020】表面層に保護層を有する感光体では、前述の支持体上に電荷発生層及び電荷輸送層を順次積層した感光層に保護層を設けてもよく、あるいは電荷輸送層上に電荷発生層を設け、更に保護層を設けてもよい。

【0021】本発明において、保護層を形成するに当たっては、無機フィラー、バインダー樹脂に溶媒を加えて塗布液を調製し、これを塗布手段により塗布する。この時に塗布液中に電荷輸送物質その他必要に応じて添加剤を加えることも可能である。保護層を形成するに当たり、使用出来るバインダー樹脂、電荷輸送物質、無機フィラー、添加剤、溶媒等は、前述の表面層に用いた材料でも、新たに選定した材料のいずれでもよい。

【0022】本発明の電子写真感光体は複写機、レーザープリンター、LEDプリンター、液晶シャッタープリンター等の電子写真装置一般に用いる感光ドラムに適用

できる。

【0023】また、本発明は前記本発明の電子写真感光体を備えた電子写真装置から構成される。

【0024】図1に本発明のドラム型感光体を用いた一般的な転写式電子写真装置の概略構成を示した。図において、1は像担持体としてのドラム型感光体であり軸1aを中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。該感光体1はその回転過程で帯電手段2によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで露光部3にて不図示の像露光手段により光像露光L（スリット露光・レーザービーム走査露光など）を受ける。これにより感光体周面に露光像に対応した静電潜像が順次形成されていく。その静電潜像は、次いで現像手段4でトナー現像され、そのトナー現像像が転写手段5により不図示の給紙部から感光体1と転写手段5との間に感光体1の回転と同期取りされて給送された転写材9の面に順次転写されていく。像転写を受けた転写材9は感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けて複写物（コピー）として機外へプリントアウトされる。像転写後の感光体1の表面はクリーニング手段6にて転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、前露光手段7により除電処理がされて繰り返して像形成に使用される。感光体1の均一帯電手段2としてはコロナ帯電装置が一般に広く使用されている。また、転写装置5もコロナ転写手段が一般に広く使用されている。電子写真装置として、上述の感光体や現像手段、クリーニング手段などの構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、感光体1とクリーニング手段6とを一体化してひとつの装置ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成にしてもよい。このとき、上記の装置ユニットのほうに帯電手段および／または現像手段を伴って構成してもよい。また、光像露光Lは、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光を用いる、あるいは、原稿を読み取り信号化に従って、この信号によりレーザービームの走査、発光ダイオードアレイの駆動、または液晶シャッターアレイの駆動などを行うことにより行われる。

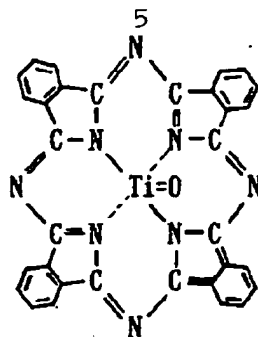
【0025】

【実施例】

実施例1

ポリエステル（商品名バイロン200）5gをシクロヘキサノン150gに溶解し、これにX線回折における回折角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 及び $27.1^\circ$ に強いピークを有する下記構造式を有するチタニルフタロシアニン顔料10gを加えてボールミルで分散し、

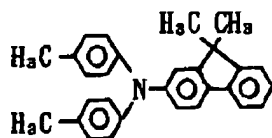
【化1】



続いて、この分散液中にシクロヘキサノン210gを加えて再び分散を行った後、容器に取り出し、固形分が1重量%となるように攪拌しながらシクロヘキサノンで希釈して濃度を調整した電荷発生層用塗布液をアルミニウム支持体上に塗布乾燥して、約0.3 $\mu$ m厚の電荷発生層を形成した。

【0026】次に、ポリカーボネート10gを塩化メチレン80gに溶解し、これに下記構造式を有する電荷輸送物質9gを溶解し、

【化2】



これに酸化ケイ素微粉（平均粒径0.01 $\mu$ m）を乾燥後の膜厚の全体積に対する無機フィラーの体積が10%になるように添加し、ボールミルで分散し、得られた電荷輸送層用塗布液を前記電荷発生層上に塗布乾燥して25 $\mu$ m厚の電荷輸送層を形成し、積層型の電子写真感光体を作成した。

【0027】実施例2

実施例1において、無機フィラーの体積が1%になるように添加した他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0028】実施例3及び4

\*

|      | 無機フィラー                         | 含有率 (%) | 削れ量 ( $\mu$ m) | 初期帯電電位 (V) | 耐久後帯電電位 (V) | カブリ |
|------|--------------------------------|---------|----------------|------------|-------------|-----|
| 実施例1 | SiO <sub>2</sub>               | 10      | 2.6            | 650        | 620         | ○   |
| 実施例2 | SiO <sub>2</sub>               | 1       | 3.3            | 650        | 590         | ○   |
| 実施例3 | TiO <sub>2</sub>               | 10      | 2.8            | 650        | 620         | ○   |
| 実施例4 | SnO <sub>2</sub>               | 10      | 2.8            | 650        | 610         | ○   |
| 実施例5 | SiO <sub>2</sub>               | 10      | 2.7            | 650        | 620         | ○   |
| 実施例6 | SiO <sub>2</sub>               | 10      | 2.6            | 650        | 600         | ○   |
| 実施例7 | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 10      | 2.9            | 650        | 600         | ○   |
| 実施例8 | BaSO <sub>4</sub>              | 10      | 3.0            | 650        | 590         | ○   |
| 比較例1 | なし                             | 0       | 5.3            | 650        | 520         | ×   |

【0035】

※50※【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、耐摩耗性に

6

\*実施例1において、無機フィラーを酸化チタン（平均粒径0.005 $\mu$ m）及び酸化スズ（平均粒径0.01 $\mu$ m）に代えた他は、実施例1と同様にして実施例3及び実施例4の電子写真感光体を作成した。

【0029】実施例5

実施例1において、X線回折における回折角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $9.5^\circ$ 、 $9.7^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $23.5^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 及び $27.3^\circ$ に強いピークを有するチタニルフタロシアニン結晶を用いた他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0030】実施例6

実施例1において、X線回折における回折角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $9.3^\circ$ 、 $10.6^\circ$ 、 $13.2^\circ$ 、 $15.1^\circ$ 、 $20.8^\circ$ 、 $23.3^\circ$ 、 $26.3^\circ$ 及び $27.1^\circ$ に強いピークを有するチタニルフタロシアニン結晶を用いた他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0031】実施例7

実施例1において、無機フィラーをチッ化ケイ素粉（0.03 $\mu$ m）とした他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0032】実施例8

実施例1において、無機フィラーを硫酸バリウム粉（0.02 $\mu$ m）とした他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0033】比較例1

実施例1において、無機フィラーを用いない他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0034】実施例1～6に電子写真感光体及び比較例1の電子写真感光体について、LBP（商品名Laser Shot A404ps、キヤノン（株）製）を用いて耐久テストを行い、5000枚耐久後の表面層の削れ量及び耐久直後の表面電位と画像カブリを測定した。結果を表1に示す。

【表1】

優れ、電位特性の安定な耐久性が高いという顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的な転写式電子写真装置の概略構成図である。

【符号の説明】

1 像担持体としてのドラム型感光体（本発明の電子写真感光体）

1a 軸

2 コロナ帯電装置

3 露光部

4 現像手段

5 転写手段

6 クリーニング手段

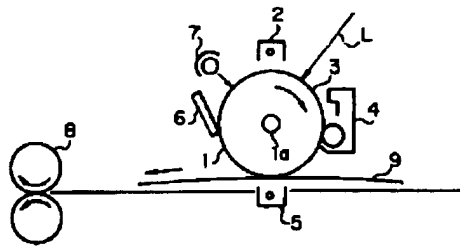
7 前露光手段

8 像定着手段

9 像転写を受けた転写材

L 光像露光

【図1】



1 : ドラム型感光体

1a : 軸

2 : コロナ帯電装置

3 : 露光部

4 : 現像手段

5 : 転写手段

6 : クリーニング手段

7 : 前露光手段

8 : 像定着手段

9 : 像転写を受けた転写材

L : 光像露光

フロントページの続き

(72)発明者 北村 航

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 植松 弘規

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内